

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

на правах рукописи

БУЛАТОВ ЛЕНАР ИЛЬДУСОВИЧ

АБСОРБЦИОННЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
ВИСМУТОВЫХ ЦЕНТРОВ В АЛЮМО- И
ФОСФОРСИЛИКАТНЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДАХ

Специальность: 01.04.05 – Оптика,
01.04.03 – Радиофизика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2009

Работа выполнена на кафедре фотоники и физики микроволн физического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова и в Научном центре волоконной оптики Российской академии наук.

Научные руководители: Доктор физико-математических наук,
профессор
Сухоруков Анатолий Петрович

Кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Машинский Валерий Михайлович

Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук,
профессор
Салецкий Александр Михайлович

Кандидат физико-математических наук
Климин Сергей Анатольевич

Ведущая организация: Институт радиотехники и электроники
Российской академии наук.

Защита диссертации состоится «23» апреля 2009 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д.501.001.67 в МГУ имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, МГУ имени М.В. Ломоносова, д.1, стр. 2, Физический факультет, ауд. ЦФА.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке физического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан «___» марта 2009 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета Д.501.001.67
кандидат физико-математических наук,
доцент

А. Ф. Королев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Бурное развитие волоконно-оптических линий связи стимулирует создание волоконных широкополосных перестраиваемых источников излучения и оптических усилителей для ближнего ИК диапазона (0.8 – 1.7 мкм), совместимых с силикатными коммуникационными световодами. Так же как и в случае твердотельных лазерных источников, легирование сердцевины световода ионами редкоземельных элементов дало возможность реализовать лазерную генерацию и усиление в достаточно узких спектральных диапазонах, не покрывающих весь ближний ИК диапазон. В тоже время, лавинообразный рост объемов передаваемой информации в телекоммуникационных системах диктует активное освоение новых спектральных диапазонов. Наибольший интерес представляет спектральный диапазон 1150-1500 нм (включающий телекоммуникационные диапазоны О, Е и S), который находится между хорошо освоенными диапазонами излучения волоконных лазеров на основе Nd^{3+} , Yb^{3+} и Er^{3+} и характеризуется достаточно низкими оптическими потерями.

Значительный прогресс в освоении спектрального диапазона 1150 – 1500 нм возможен при использовании в качестве активной среды стекол, легированных висмутом, в которых наблюдается долгоживущая (до 1700 мкс) широкополосная (до 500 нм) люминесценция со спектральным положением максимума в области 1050-1420 нм, покрывающая спектральный диапазон от 900 до 2000 нм. Кроме того, широкие полосы поглощения в данных стеклах в видимом и ИК диапазонах позволяют использовать широкополосную накачку. В силикатных и германатных стеклах с висмутом была продемонстрирована возможность оптического усиления сигнала в спектральном диапазоне 1250-1350 нм и на длине волны 1560 нм. Однако лазер на основе объемных висмутовых стекол так и не был создан.

Наиболее перспективным является использование свойств стекол, легированных висмутом, в виде волоконного световода, так как волоконные лазеры и усилители обладают рядом неоспоримых преимуществ по сравнению с обычными (газовыми и твердотельными) лазерами. Компактность, надежность, экономичность, стабильность и высокое качество выходного пучка, эффективный теплоотвод – все это преимущества цельноволоконной конструкции лазера.

Одними из наиболее широко используемых методов производства активных волоконных световодов являются методы MCVD (модифицированное химического осаждения из газовой фазы) и SPCVD (плазмохимическое осаждение из газовой фазы), которые обеспечивают низкое содержание нежелательных примесей и, как следствие, высокое оптическое качество волоконных световодов. Поэтому, на основе световодов, активированных висмутом и изготовленных методами MCVD и SPCVD, были реализованы различные типы волоконных лазеров. Так, непрерывная лазерная генерация была получена в диапазоне 1150 – 1470 нм с максимальной эффективностью генерации до 32% и выходной мощностью до 15 Вт. Также была получена импульсная генерация в режимах синхронизации мод и модуляции добротности резонатора лазера. Помимо телекоммуникационного применения, излучение висмутового лазера в режиме удвоения частоты может быть использовано для получения желтого излучения, которое необходимо в медицине и астрономии.

Несмотря на столь активное применение новой активной среды, физическая природа висмутовых центров до сих пор не установлена. Было выдвинуто большое количество достаточно противоречивых моделей активных висмутовых центров (АВЦ), но ни одна из них не подтверждена полностью и не описывает все спектральные свойства стекол, легированных висмутом. Решение данной проблемы осложняется высокой чувствительностью спектроскопических свойств висмутовых центров к составу стекла и технологическим условиям изготовления. Поэтому особый

интерес в данном контексте представляет исследование волоконных световодов, так как специфические условия их изготовления, оказывают существенное влияние на структуру стекла, что может приводить к изменению силы кристаллического поля и степени упорядоченности окружения для висмутовых центров. Существенно новая информация о природе АВЦ может быть получена при изучении влияния внешних воздействий, таких как изменение температуры и облучение мощным лазерным излучением, на оптические свойства стекол и волоконных световодов, активированных висмутом.

Невысокая эффективность генерации висмутовых лазеров по сравнению с эрбиевыми и иттербиевыми волоконными лазерами может быть связана с значительными остаточными потерями, которые могут быть обусловлены как пассивными потерями (паразитное поглощение примесями, рассеяние), так и процессами в самих активных центрах (поглощение из возбужденного состояния и ап-конверсия). Данные о природе остаточных потерь могут быть получены при изучении спектроскопических свойств световодов, легированных висмутом, в зависимости от состава стекла сердцевины и технологических параметров изготовления световодов.

Цель работы

Целью настоящей работы является детальное спектроскопическое исследование оптических свойств алюмо- и фосфоросиликатных волоконных световодов, активированных висмутом и изготовленных методами MCVD и SPCVD; выяснение природы оптических потерь и последующее их снижение; классификация абсорбционных и люминесцентных переходов активных висмутовых центров в световодах, идентификация и изучение природы висмутовых центров; исследование возможности фотоиндуцированного изменения оптических свойств висмутовых центров.

Для достижения поставленной цели были определены следующие основные направления исследований:

- 1) Исследование влияния методов, технологических условий изготовления световодов, концентраций висмута и алюминия, а также других легирующих примесей, параметров световодов на абсорбционные и люминесцентные свойства АВЦ.
- 2) Анализ экспериментально наблюдаемых полос в спектрах поглощения и люминесценции, определение возможных зарядовых состояний висмута в световодах.
- 3) Определение структуры оптических потерь и оценка вклада каждого механизма в общий уровень потерь.
- 4) Исследование влияния изменения температуры и длительной высокотемпературной обработки на оптические свойства АВЦ.
- 5) Изучение люминесцентных свойств АВЦ в зависимости от мощности и длины волны возбуждения люминесценции.
- 6) Исследование влияния ультрафиолетового и видимого излучений на абсорбционные и люминесцентные свойства АВЦ.
- 7) Исследование роли алюминия в формировании АВЦ и возможности образования АВЦ в фосфоросиликатных световодах без алюминия.

Научная новизна работы и защищаемые положения

1. Экспериментально исследованы спектры поглощения и люминесценции в алюмо- и фосфоросиликатных световодах в зависимости от методов изготовления, способов легирования висмутом, технологических условий изготовления и параметров световодов, концентраций висмута и алюминия, а также других легирующих добавок, изменения температуры и термообработки, мощности и длины волны возбуждения.

2. Показано, что при концентрациях висмута менее 0.02 ат.% доля рассеяния не превышает нескольких процентов от величины полных потерь. Поэтому потери в видимой и ИК областях спектра преимущественно обусловлены поглощением. При этом уровень остаточных потерь в световоде при высокой интенсивности излучения составляет порядка 30% от уровня

поглощения малого сигнала и не может быть описан только пассивными потерями. В алюмосиликатных световодах, легированных висмутом, уровень пассивных потерь снижен до 10-13 дБ/км на длинах волн 1.3 и 1.55 мкм.

3. Проведена аппроксимация гауссовыми функциями спектров поглощения и люминесценции. Получены параметры абсорбционных и люминесцентных переходов. Определен набор переходов, принадлежащих каждому активному висмутовому центру. Предложена модель четырех модификаций активного висмутового центра, свойства которых обусловлены влиянием различных типов окружения в сетке стекла.

4. Впервые обнаружена возможность селективного воздействия на активные висмутовые центры с помощью ультрафиолетового и видимого лазерного излучения. Облучение на длинах волн 514 и 532 нм приводит к увеличению интенсивности люминесценции в полосах 742 и 1078 нм, принадлежащих одному из активных висмутовых центров, а излучение 244 нм усиливает полосы люминесценции 810 и 1350 нм, принадлежащих другому центру.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Зависимости спектров поглощения и люминесценции алюмо- и фосфоросиликатных световодов, легированных висмутом, от методов изготовления, способов легирования висмутом, технологических условий изготовления и параметров световодов, концентраций висмута и алюминия, а также других легирующих добавок, изменения температуры и термообработки, мощности и длины волны возбуждения, на основании которых установлена многокомпонентная структура полос поглощения и люминесценции.

2. Уровень рассеяния в алюмосиликатных световодах, легированных висмутом с концентрацией менее 0.02 ат.%, не превышает нескольких процентов от величины полных потерь. Поэтому потери в видимой и ИК областях спектра преимущественно обусловлены поглощением. При этом

уровень остаточных потерь в световоде при высокой интенсивности излучения составляет порядка 30% от уровня поглощения малого сигнала и существенно превышает уровень пассивных потерь.

3. Параметры абсорбционных и люминесцентных переходов, полученные путем аппроксимации гауссовыми функциями спектров поглощения и люминесценции, и их классификация.

4. Модель четырех модификаций одного активного висмутового центра, свойства которых обусловлены влиянием различных типов окружения в сетке стекла, достаточно хорошо описывает спектроскопические свойства алюмосиликатных волоконных световодов, легированных висмутом.

5. Воздействие на активные висмутовые центры с помощью ультрафиолетового и видимого лазерного излучения позволяет селективно увеличивать интенсивность «красной» и ИК люминесценции различных центров.

Практическая значимость работы

1. Определены оптимальный состав и технологические условия изготовления алюмосиликатных световодов, легированных висмутом, что позволит создавать световоды с большой концентрацией активных висмутовых центров и низкими пассивными потерями. Использование данных световодов в качестве активной среды в волоконных лазерах открывает возможность для повышения эффективности лазерной генерации.

2. Достигнут уровень пассивных потерь в алюмосиликатных световодах, легированных висмутом, сопоставимый с уровнем потерь в волоконных световодах, легированных ионами эрбия и иттербия.

3. Предложенная модель четырех модификаций активного висмутового центра описывает связь между полосами поглощения и люминесценции, что позволяет подбирать оптимальную длину волны накачки при проектировании схемы лазера.

4. Показана возможность фотоиндуцированного увеличения интенсивности люминесценции облучением световода мощным лазерным излучением видимого и ультрафиолетового диапазона.

Апробация работы

Материалы, включенные в диссертацию, докладывались на X Всероссийской научной школе-семинаре «Волны-2007» (г. Звенигород, 2007 г.) и XI Всероссийской научной школе-семинаре «Волны-2008» (г. Звенигород, 2008 г.), на международных конференциях – «32nd European Conference on Optical Communication» (Канны, Франция, 2006 г.), «XXIst International Congress on Glass» (Страсбург, Франция, 2007 г.), «15th International Laser Physics Workshop LPHYS-2008» (Тронхейм, Норвегия, 2008 г.), «3rd EPS-QEOD Europhoton conference» (Париж, Франция, 2008 г.), «34th European Conference on Optical Communication» (Брюссель, Бельгия, 2008 г.); обсуждались на научных семинарах кафедры фотоники и физики микроволн физического факультета МГУ и Научного центра волоконной оптики РАН. Работа «Классификация абсорбционных и люминесцентных переходов висмутовых центров в алюмосиликатных световодах», являющаяся частью настоящей диссертации, заняла второе место на конкурсе научных работ молодых ученых НЦВО.

Публикации

Результаты диссертации изложены в 14 опубликованных работах, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 158 страницах машинописного текста, содержит 66 рисунков и 17 таблиц. Список литературы включает в себя 140 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко излагается современное состояние проблемы, обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цель работы и направления исследований, научная новизна, защищаемые положения, практическая значимость работы, приведены сведения об апробации работы и публикациях автора. Кратко изложено содержание материалов по главам.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором описываются основные оптические свойства ионов висмута в кристаллах, представлен обзор свойств висмутовых центров в различных оксидных стеклах и кратко рассмотрены основные существующие модели активных висмутовых центров.

В отличие от ионов редкоземельных элементов, в электронной конфигурации атома висмута содержатся заполненные f и d оболочки, поэтому спектроскопия в видимом и ближнем ИК диапазоне определяется валентными $6s$ и $6p$ электронами. Следовательно, оптические свойства ионов висмута сильно зависят от кристаллического окружения, а спектральные полосы должны быть широкими по сравнению с ионами редкоземельных элементов. Спектроскопия иона Bi^{2+} в разных кристаллах характеризуется тремя широкими полосами в спектре возбуждения с максимумами в области 250-365 нм, 413-470 нм и 500-622 нм и единственной полосой люминесценции с максимумом на 586-639 нм и временем жизни ~ 10 мкс. Аналогично иону Bi^{2+} , оптические свойства иона Bi^{3+} также сильно зависят от структуры кристалла и его координации. Спектр возбуждения состоит из двух полос со спектральным положением 216-265 нм и 240-332 нм, а люминесценция имеет время жизни ~ 1 мкс и максимум полосы от 290 до 480 нм. Люминесценция иона висмута Bi^+ в кристалле RbPb_2Cl_5 имеет максимум в области 1080 нм и время жизни 140 мкс. При этом в

спектре поглощения наблюдаются разрешенные по спину и запрещенные по четности переходы между уровнями p -оболочки.

Абсорбционные и люминесцентные свойства висмутовых центров в силикатных, германатных, фосфатных и боратных стеклах зависят от множества параметров, таких как: состав стекла, технологии изготовления, длина волны возбуждения, концентрации висмута. При этом широкие полосы поглощения и люминесценции обладают сложной структурой. Спектры поглощения состоят из четырех широких полос с максимумами около 500, 700, 800 и 1000 нм, причем точное спектральное положение и форма данных полос зависит от состава стекла. В стеклах, активированных висмутом с обязательным легированием оксидом Al и дополнительным легированием оксидами щелочных и щелочноземельных металлов, наблюдается широкополосная ИК люминесценция с максимумом в области 1050-1420 нм, шириной полосы до 510 нм и временем жизни от 100 до ~1700 мкс. Данная люминесценция покрывает спектральный диапазон от 900 до 2000 нм. Анализ опубликованных спектров определенно указывает на сложную структуру спектра ИК люминесценции. Состав и интенсивность компонент спектра люминесценции зависят от многих параметров: состав стекла, технология изготовления, концентрация висмута, длина волны возбуждения. В ряде работ помимо ИК люминесценции наблюдалась «красная» люминесценция в области 650 – 750 нм при возбуждении 500 – 532 нм. Время жизни люминесценции составило 3.62-14.6 мкс. Свойства данной люминесценции зависят от состава стекла и длины волны возбуждения, что говорит о многокомпонентной структуре данной люминесценции. Помимо «красной» и ИК люминесценций в оксидных стеклах наблюдается «сине-зеленая» люминесценция со спектральным положением 408-440 нм и шириной до 160 нм. Спектр возбуждения «сине-зеленой» люминесценции состоит из двух полос на 313 и 381 нм, что соответствует двум переходам иона Bi^{3+} в кристаллах.

К настоящему моменту выдвинуто большое количество различных моделей висмутовых центров, но ни одна из них не подтверждена полностью и не описывает все спектральные свойства стекол, легированных висмутом. Ионы Bi^+ , Bi^{5+} , нейтральные и отрицательно заряженные димеры Bi_2 , Bi_2^- и Bi_2^{2-} , молекула BiO , комплексы вида $\{[\text{AlO}_{4/2}]^-, \text{Bi}^+\}$ и точечные дефекты сетки стекла были предложены в качестве возможных источников ИК люминесценции. В свою очередь, в качестве источника «красной» люминесценции рассматриваются ионы Bi^{5+} и Bi^{2+} , причем в первом случае ИК и «красная» люминесценции принадлежат одному иону, а вот втором – разным.

На основании анализа многочисленных публикаций можно сделать вывод о том, что исследование стекол, активированных висмутом, имеет большое научное и прикладное значение для освоения спектрального диапазона 1150-1500 нм. Можно сформулировать несколько основных вопросов, ответы на которые могут прояснить природу активных висмутовых центров:

1) Принадлежат ИК и «красная» люминесценции одному активному центру или разным?

2) Принадлежат полосы поглощения и люминесценции одному висмутовому центру или нескольким? Какова природа образования этих центров: это разные типы активных ионов висмута или нескольких конфигураций одного иона, находящихся в разных кристаллических окружениях?

3) Какова роль окружения в формировании активного висмутового центра?

4) Какова возможная структура активного висмутового центра?

В связи с вышеизложенным, представляется несомненно интересным с фундаментальной и практической точек зрения провести комплексное спектроскопическое исследование оптических свойств алюмо- и фосфоросиликатных волоконных световодов, легированных висмутом, с

целью идентификации активных висмутовых центров и изучения их природы.

Вторая глава диссертации посвящена описанию процесса изготовления волоконного световода, техники эксперимента и использовавшихся методов исследования.

Исходя из специфики технологического процесса изготовления световодов, можно перечислить набор ключевых параметров, вариация которых может оказывать сильное влияние на оптические свойства висмутовых волоконных световодов:

- 1) Метод изготовления световода (MCVD, SPCVD)
- 2) Концентрация висмута и способ легирования (из газовой фазы или пропитка)
- 3) Концентрация алюминия
- 4) Состав стекла сердцевины (дополнительное легирование)
- 5) Плотность пористого слоя (зависит от температуры спекания слоя)
- 6) Температура и скорость вытяжки волоконного световода.
- 7) Параметры световода (одномодовый, многомодовый)

Влияние всех вышеперечисленных параметров на абсорбционные и люминесцентные свойства висмутовых световодов целенаправленно не исследовалось и требует всестороннего изучения.

Световоды и соответствующие им объемные заготовки исследовались с помощью следующих основных методов: спектроскопия оптического поглощения и люминесценции, измерение рассеяния и насыщения поглощения, рентгеновский микроанализ и рентгеноэлектронная спектроскопия. Для изучения внешних воздействий на световоды использовались методики температурных измерений и термообработки, а также облучения УФ и видимым лазерным излучением.

В третьей главе приведены результаты систематических исследований абсорбционных и люминесцентных свойств алюмосиликатных световодов, легированных висмутом, в зависимости от перечисленных во второй главе ключевых параметров.

Вначале описываются характеристики и параметры исследуемых световодов, представлены профили показателя преломления и профили концентраций висмута, алюминия и дополнительных легирующих примесей, измеренные как в заготовке, так и в световоде. Методами рентгеновского микроанализа, рентгеноэлектронной спектроскопии, спектральными методами проведена оценка концентрации АВЦ, которая составляет ~ 0.001 ат.% или $\sim 6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в световодах с лучшими оптическими параметрами.

Спектры поглощения характеризуется набором широких полос со спектральным положением в области 500, 700, 800, 1000 и 1400 нм, которые обусловлены абсорбционными переходами АВЦ (рис. 1). Исследовано влияние указанных выше параметров на спектральное положение, форму и интенсивность полос поглощения. Проведен анализ спектров оптических потерь для алюмосиликатных световодов, легированных висмутом, с целью получения световода, обладающего максимальной концентрацией АВЦ и минимальными пассивными потерями. Максимальная интенсивность полос поглощения активных висмутовых центров по отношению к уровню пассивных потерь достигается в алюмосиликатных световодах с сердцевинной, не содержащей германий и фосфор, легированной оксидом алюминия в концентрации 2.5-4.5 мол.% и концентрацией активных висмутовых центров, которая соответствует уровню около 5 дБ/м в максимуме полосы поглощения на 1000 нм. Использование метода пропитки солями висмута пористого слоя стекла, плотность которого характеризуется температурами спекания 1510-1530°C, позволяет повысить стабильность и воспроизводимость оптических свойств световодов. Вариация параметров вытяжки и диаметра сердцевины световодов существенно не меняет оптические свойства данных световодов.

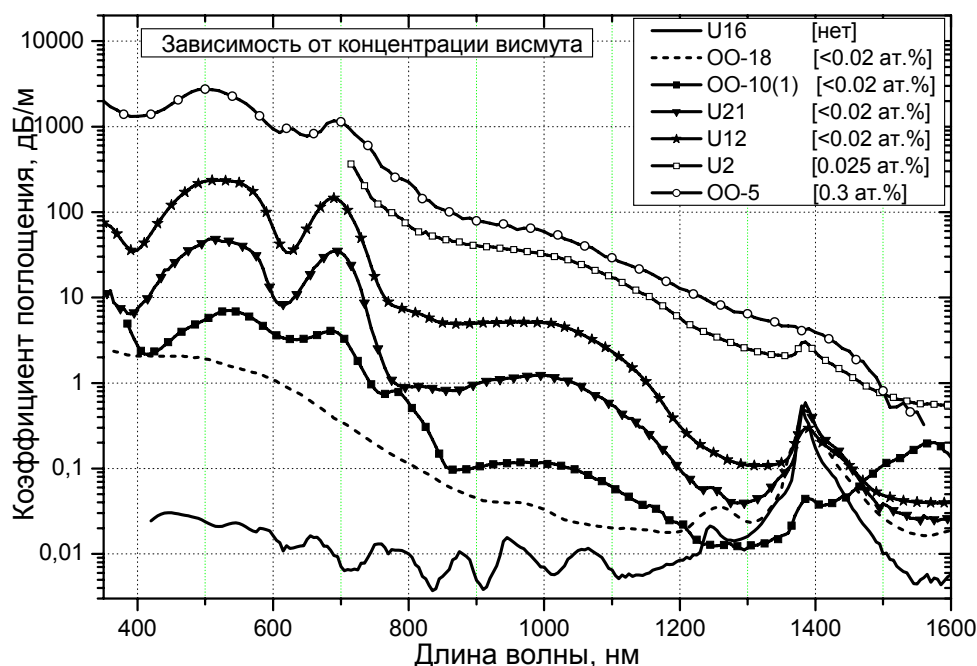


Рис. 1 Спектры оптических потерь для алюмосиликатных световодов, легированных висмутом, в зависимости от концентрации висмута.

Исследование спектров поглощения в УФ области и сравнение профилей концентрации висмута, поглощения на длине волны 240 нм и интенсивности люминесценции на длинах волны 740 и 1080 нм показало, что в сердцевине световода присутствуют как АВЦ, так и ионы Bi^{3+} , которые характеризуются тремя полосами поглощения в УФ области (~240, 280 и 315 нм). Их распределение по сечению сердцевины заготовки и световода одинаково и пропорционально профилю полной концентрации висмута.

Измерен уровень остаточных потерь в световоде при высокой интенсивности излучения на различных длинах волн в полосах поглощения 500 и 1000 нм, который составляет ~30% от уровня поглощения малого сигнала. Проведено сравнение данных результатов с работами других авторов. Оценка уровня пассивных потерь показала, что остаточные потери не могут быть полностью описаны только пассивными потерями. Остаточное поглощение, которое на порядок больше пассивного поглощения, увеличивается с ростом концентрации АВЦ и может быть обусловлено поглощением из возбужденного состояния и ап-конверсией,

однако данный вопрос требует более детального и обстоятельного исследования.

Методом интегрирующей сферы измерен уровень рассеяния в световодах с малой концентрацией висмута в стекле сердцевины. Показано, что доля рассеяния не превышает нескольких процентов от величины полных потерь в видимой части спектра. Поэтому пассивные потери в видимой и ИК областях спектра обусловлены поглощением ОН-группами и, по-видимому, примесями и центрами окраски. В настоящей работе в алюмосиликатных световодах, легированных висмутом, уровень пассивных потерь снижен до 10-13 дБ/км на длинах волн 1.3 и 1.55 мкм. Данный уровень пассивных потерь существенно ниже, чем в аналогичных световодах, изготовленных методом MCVD и представленных в работах других авторов.

Проведено исследование спектров люминесценции в зависимости от состава стекла сердцевины, технологии изготовления световода, концентрации алюминия и висмута. Во всех алюмосиликатных световодах, легированных висмутом, наблюдались две широкие полосы с максимумами на ~750 и ~1080-1150 нм с шириной полос на уровне половины от максимума около 100 и 200 нм, соответственно (рис. 2). При возбуждении в полосы поглощения 500, 700 и 800 нм в спектре люминесценции наблюдаются две полосы: «красная» и ИК люминесценция, а возбуждение в широкую полосу поглощения 1000 нм приводит к появлению только ИК люминесценции. Источником данной люминесценции являются активные висмутовые центры (АВЦ).

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния температуры и высокотемпературной обработки, а так же мощности и длины волны возбуждения на абсорбционные и люминесцентные свойства АВЦ в алюмосиликатных световодах. Экспериментально показана многокомпонентная структура полос поглощения и люминесценции. Аппроксимация гауссовыми функциями спектров поглощения и люминесценции и согласованный анализ полученных данных позволили

определить параметры 11 абсорбционных и 8 люминесцентных переходов, наблюдаемых в алюмосиликатных световодах с висмутом.

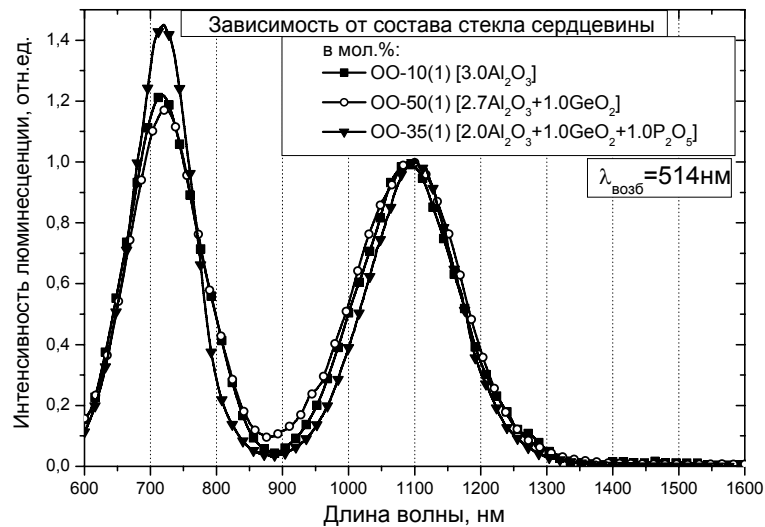


Рис. 2 Спектры люминесценции при возбуждении на 514 нм для алюмосиликатных световодов, легированных висмутом, в зависимости от состава стекла сердцевины.

На основе анализа температурного поведения полос в спектрах поглощения и люминесценции, а также проведенного сравнения спектров возбуждения каждой компоненты полосы люминесценции с эффективными спектрами поглощения выделено четыре вида активных висмутовых центров (рис. 3). Определен набор абсорбционных и люминесцентных переходов, принадлежащих каждому АВЦ, который характеризуется тремя полосами поглощения и двумя полосами люминесценции.

Совпадение структуры уровней и близость количественных параметров переходов позволяют рассматривать эти четыре вида как модификации одного висмутового центра в алюмосиликатном стекле. Различие между ними связаны с влиянием разных типов окружений в сетке стекла. Оптические свойства первых двух центров обусловлены влиянием ионов алюминия с различной координацией, а свойства двух других центров могут определяться структурой сетки кварцевого стекла, образованной кольцами кремнекислородных тетраэдров с разным количеством звеньев.

Рассмотрена возможная структура активного центра, который может быть образован четырехкоординированным атомом висмута в

тетраэдрическом окружении атомов кислорода. При этом переходы происходят между уровнями энергии, образованными перекрытием электронных облаков атома висмута и лигандов в тетраэдре BiO_4 . Абсорбционные переходы в АВЦ обусловлены разрешенными по спину синглет-синглетными переходами на три возбужденных уровня, в то время как люминесцентные переходы являются триплет-синглетными и происходят с двух возбужденных уровней на основной.

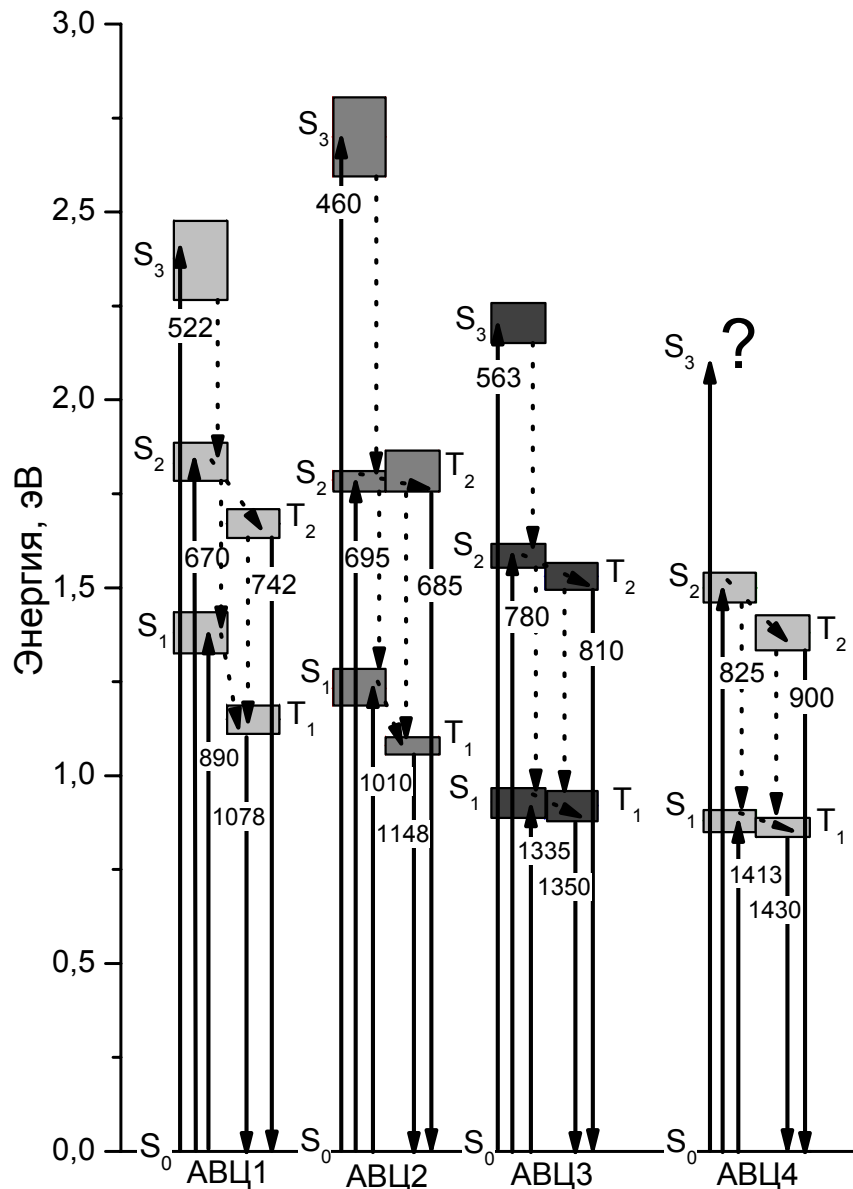


Рис. 3 Схема энергетических переходов для четырех АВЦ в алюмосиликатном стекле. Высота прямоугольников соответствует ширине полос поглощения и люминесценции, сплошные линии обозначают переходы при поглощении и испускании, пунктирные линии – безызлучательные переходы, цифрами указаны длины волн переходов в нм.

В пятой главе изучается влияние мощного лазерного излучения на оптические свойства активных висмутовых центров в алюмосиликатных световодах. Впервые показана возможность селективного воздействия на активные центры.

В первом эксперименте исследовались алюмосиликатные световоды, легированные висмутом, до и после насыщения водородом и облучения на длинах волн 514 и 532 нм с дозой до 800 МДж/см^2 , что соответствует облучению световода в течение 3 часов со средней мощностью 100 мВт. Облучение световодов мощным лазерным излучением приводит к изменению как спектров поглощения, так и спектров люминесценции. Так, облучение на длинах волн 514 и 532 нм приводит к увеличению люминесценции в полосах 742 и 1078 нм в центре АВЦ1 (рис. 4) и росту соответствующих данному центру полос поглощения с максимумами на 522 и 670 нм.

Обнаружено, что предварительное насыщение водородом приводит к дальнейшему увеличению ИК люминесценции и ослаблению «красной» люминесценции (рис. 4) в облученных световодах, что можно объяснить перераспределением излученной энергии между верхним и нижним возбужденными триплетными уровнями одного центра.

Во втором эксперименте исследовался висмутаалюмосиликатный световод, насыщенный водородом и облученный УФ излучением на длине волны 244 нм. Максимальная доза экспонирования через боковую поверхность световода составила 200 кДж/см^2 . Показано, что облучение лазерным излучением на длине волны 244 нм усиливает полосы 810 и 1350 нм центра АВЦ3.

Наблюдаемые изменения в спектрах поглощения и люминесценции могут происходить вследствие изменения количества активных центров путем изменения зарядового состояния неактивных в данной спектральной области ионов Bi^{3+} , либо изменения окружения вокруг висмутового центра, что может приводить к изменению внешнего поля и, соответственно, степени запрета для переходов.

Продemonстрировано фотоиндуцированное изменение показателя преломления на уровне 5.0×10^{-4} при экспонировании алюмосиликатного световода с висмутом импульсным излучением на длине волны 193 нм. Фоточувствительность световодов, по-видимому, обусловлена присутствием висмута в алюмосиликатном стекле и может быть использована для записи брэгговских решеток в таких световодах.

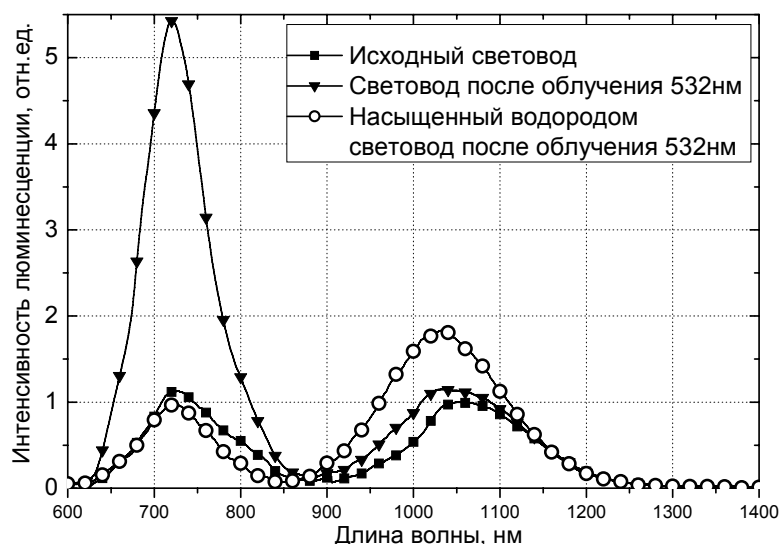


Рис. 4 Спектры люминесценции световода до и после облучения, а также после насыщения водородом и последующего облучения на длине волны 532 нм. Возбуждение люминесценции осуществлялось на длине волны 514 нм.

В шестой главе исследуются оптические свойства фосфоросиликатных световодов, легированных висмутом.

В первой части главы представлены характеристики и параметры исследуемых световодов, представлены профили показателя преломления и профили концентрации фосфора в световоде.

В спектрах поглощения наблюдается постоянный набор широких полос поглощения со спектральным положением в области ~430, 570, 750, 930 и 1100-1500 нм (рис. 5). В спектре люминесценции присутствуют две широкие полосы с максимумами в области 750-820 и 1150-1420 нм в зависимости от длины волны возбуждения. Данные полосы поглощения и люминесценции принадлежат активным висмутовым центрам.

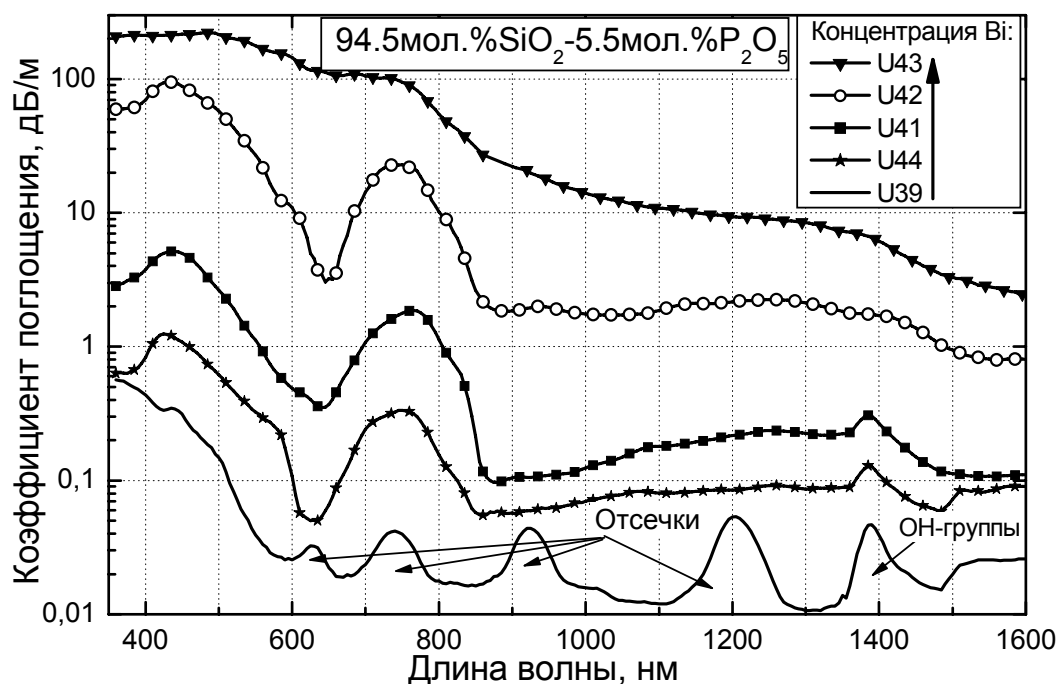


Рис. 5 Спектры оптических потерь для фосфоросиликатных световодов, легированных висмутом, в зависимости от концентрации висмута.

Замена алюминия на фосфор в силикатном стекле позволяет сдвинуть полосу ИК люминесценции до 1250-1300 нм и расширить спектральный диапазон, покрываемый ИК люминесценцией, что делает фосфоросиликатные световоды перспективными для применения в качестве активной среды для сверхширокополосных источников (рис. 6).

Анализ спектров люминесценции в фосфоросиликатных световодах, активированных висмутом, в зависимости от длины волны излучения возбуждения экспериментально показал четырехкомпонентную структуру полос «красной» и ИК люминесценции, что позволяет выделить четыре вида активных висмутовых центров, каждый из которых обладает излучательными переходами с двух возбужденных состояний. Данные центры являются модификациями одного висмутового центра в фосфоросиликатном стекле.

Различие между центрами связаны с влиянием разных типов окружений в сетке стекла. По-видимому, оптические свойства первых двух центров обусловлены влиянием ионов фосфора в разной конфигурации, а свойства двух других центров могут определяться структурой сетки кварцевого

стекла, образованной кольцами кремнекислородных тетраэдров с разным количеством звеньев.

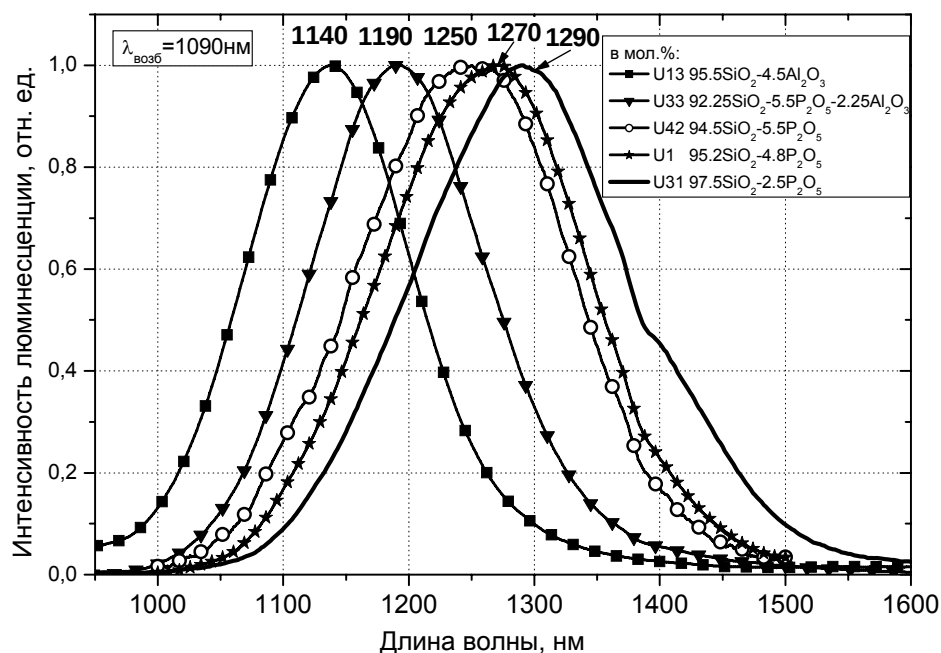


Рис. 6 Спектры люминесценции для фосфоросиликатных световодов, легированных висмутом, в зависимости от состава стекла сердцевины. Возбуждение люминесценции осуществлялось на длине волны 1090 нм.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Экспериментально исследованы абсорбционные и люминесцентные свойства висмутовых центров в алюмо- и фосфоросиликатных световодах в зависимости от методов изготовления, способов легирования висмутом, технологических условий изготовления и параметров световодов, концентраций висмута и алюминия, а также других легирующих добавок, изменения температуры и термообработки, мощности и длины волны возбуждения.

2. Показано, что максимальная интенсивность полос поглощения активных висмутовых центров по отношению к уровню пассивных потерь достигается в алюмосиликатных световодах с сердцевиной, не содержащей германий и фосфор, легированной оксидом алюминия в концентрации 2.5-4.5 мол.% и концентрацией активных висмутовых центров, которая соответствует уровню около 5 дБ/м в максимуме полосы поглощения на 1000

нм. Использование в методе пропитки пористого слоя стекла, полученного при температуре спекания 1510-1530°C, повышает воспроизводимость оптических свойств световодов, легированных висмутом.

3. Показано, что при концентрациях висмута менее 0.02 ат.% доля рассеяния не превышает нескольких процентов от величины полных потерь. Поэтому потери в видимой и ИК областях спектра преимущественно обусловлены поглощением. При этом уровень остаточных потерь в световоде при высокой интенсивности излучения составляет порядка 30% от уровня поглощения малого сигнала и не может быть описан только пассивными потерями. В алюмосиликатных световодах, легированных висмутом, уровень пассивных потерь снижен до 10-13 дБ/км на длинах волн 1.3 и 1.55 мкм.

4. Экспериментально показана многокомпонентная структура полос в спектрах поглощения и люминесценции. Аппроксимацией измеренных спектров гауссовыми функциями получены параметры абсорбционных и люминесцентных переходов. На основе согласованного анализа полученных результатов выделено четыре вида активных висмутовых центров и определен набор абсорбционных и люминесцентных переходов, принадлежащих каждому виду активных висмутовых центров. Предложена модель четырех модификаций активного висмутового центра, свойства которых обусловлены влиянием разных типов окружения в сетке стекла. Оптические свойства первых двух центров обусловлены влиянием ионов алюминия с различной координацией, а свойства двух других центров могут определяться структурой сетки кварцевого стекла, образованной кольцами кремнекислородных тетраэдров с разным количеством звеньев.

5. Впервые показана возможность селективного воздействия на активные висмутовые центры с помощью ультрафиолетового и видимого излучений. Облучение на длине волны 514 и 532 нм приводит к увеличению интенсивности люминесценции в полосах 742 и 1078 нм, принадлежащих одному из активных висмутовых центров, а излучение 244 нм усиливает полосы люминесценции 810 и 1350 нм, принадлежащих другому центру.

Обнаружено, что предварительное насыщение водородом приводит к дальнейшему увеличению ИК люминесценции в облученных световодах.

6. Показано, что в силикатном стекле, легированном фосфором без алюминия, полоса ИК люминесценции активных висмутовых центров сдвигается в область 1250-1300 нм. Экспериментально показана четырехкомпонентная структура полос «красной» и ИК люминесценции, что позволило выделить четыре вида активных висмутовых центров в фосфоросиликатном стекле. Обнаружены полосы люминесценции, принадлежащие двум активным висмутовым центрам, свойства которых могут определяться структурой сетки кварцевого стекла, образованной кольцами кремнекислородных тетраэдров с разным количеством звеньев. Оптические свойства двух других центров могут быть обусловлены влиянием ионов фосфора в разной конфигурации.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Mashinsky V.M., Dvoyrin V.V., Bulatov L.I., Bufetov I.A., Shubin A.V., Kustov E.F., Dianov E.M., Umnikov A.A., Yashkov M.V., Guryanov A.N., Bismuth-doped optical fibres – spectroscopic study and interpretation of spectra. – 32nd ECOC, Cannes, France, paper Mo3.3.6 (2006).
2. Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., Bulatov L.I., Bufetov I.A., Shubin A.V., Melkumov M.A., Kustov E.F., Dianov E.M., Umnikov A.A., Khopin V.F., Yashkov M.V., and Guryanov A.N., Bismuth-doped-glass optical fibers – a new active medium for lasers and amplifiers. – Opt. Lett. 31(20), 2966 (2006).
3. Булатов Л.И., Двойрин В.В., Машинский В.М., Сухоруков А.П., Спектроскопический анализ поглощения и рассеяния в волоконных световодах, активированных висмутом. – Труды школы-семинара «Волны-2007», Звенигород, Россия, часть 6, 10 (2007).
4. Kustov E.F., Bulatov L.I., Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., Dianov E.M., Spectral methods for determination of active centers concentration in laser glasses and active optical fibers. – in Proc. in XXI International Glass Congress, Strasbourg, France, paper M12 (2007).
5. Булатов Л.И., Двойрин В.В., Машинский В.М., Дианов Е.М., Сухоруков А.П., Умников А.А., Гурьянов А.Н., Поглощение и рассеяние в волоконных световодах, активированных висмутом. – Известия РАН. Серия физическая, 72 (1), 110 (2008).
6. Булатов Л.И., Кустов Е.Ф., Двойрин В.В., Машинский В.М., Сухоруков А.П., Структура широких полос в спектрах поглощения и люминесценции в алюмосиликатных волоконных световодах, активированных висмутом. – Труды научной школы-семинара «Волны-2008», Звенигород, Россия, часть 5, 59 (2008).
7. Ban Ch., Limberger H.G., Mashinsky V.M., Dvoyrin V.V., Bulatov L.I., Dianov E.M., Photosensitivity of Bi-doped silica optical fibers to 193 nm excimer laser irradiation. – LPHYS-2008, Trondheim, Norway, 524 (2008).
8. Bulatov L.I., Mashinsky V.M., Dvoyrin V.V., Kustov E.F., Dianov E.M., Structure of Absorption and Luminescence Bands in Aluminosilicate Optical Fibers Doped with Bismuth. – 3rd EPS-QEOD Europhoton conference, Paris, France, paper Wep.9 (2008).

9. Kustov E.F., Bulatov L.I., Mashinsky V.M., Dvoyrin V.V., Interpretation of spectral properties of Bi-doped-glass optical fibers by molecular orbit theory. – 3rd EPS-QEOD Europhoton conference, Paris, France, paper THoE.7 (2008).
10. Ban Ch., Limberger H.G., Mashinsky V.M., Dvoyrin V.V., Bulatov L.I., Dianov E.M., Photosensitivity of Bi-Al-doped silica optical fibers to 193 nm excimer laser irradiation. – 3rd EPS-QEOD Europhoton conference, Paris, France, paper THp.1 (2008).
11. Тетерин А.Ю., Тетерин Ю.А., Маслаков К.И., Яржемский В.Г., Сверчков С.Е., Денкер Б.И., Галаган Б.И., Исакова Л.Д., Булатов Л.И., Двойрин В.В., Машинский В.М., Умников А.А., Гурьянов А.Н., Нефедов В.И., Дианов Е.М., Рентгеноэлектронное исследование зарядового состояния атомов Bi и Al в стеклах, люминесцирующих в инфракрасной области. – Доклады Академии Наук, 423(2), 1-5 (2008).
12. Umnikov A.A., Guryanov A.N., Abramov A.N., Vechkanov N.N., Firstov S.V., Mashinsky V.M., Dvoyrin V.V., Bulatov L.I., Dianov E.M., Al-free core composition bismuth-doped optical fibre with luminescence band at 1300 nm. – in Proc. ECOC2008, Brussels, Belgium, paper Tu1.B.7 (2008).
13. Булатов Л.И., Машинский В.М., Двойрин В.В., Кустов Е.Ф., Дианов Е.М., Сухоруков А.П., Структура полос в спектрах поглощения и люминесценции в алюмосиликатных световодах, активированных висмутом, – Известия РАН, 72(12) 1754, (2008).
14. Булатов Л.И., Машинский В.М., Двойрин В.В., Сухоруков А.П., Спектроскопическое исследование висмутовых центров в алюмосиликатных световодах, – Журнал Радиоэлектроники, №3 (2009).